

Water drop formation inhibitor - contains silicic anhydride, cationic surfactant, fluorine-contg. surfactant, silicone type surfactant, alkali(ne earth) metal salt and aliphatic alcohol

Patent Assignee: MITSUBISHI OIL CO (MISQ)

Inventor: HIROYA O; KAWASAKI M; SAOTOME T

Patent Family (2 patents, 1 countries)

Patent Application

Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
--------	------	------	--------	------	------	--------

JP 6158033	A	19940607	JP 1992339524	A	19921127	199427 B
------------	---	----------	---------------	---	----------	----------

JP 2704818	B2	19980126	JP 1992339524	A	19921127	199809 E
------------	----	----------	---------------	---	----------	----------

Priority Applications (no., kind, date): JP 1992339524 A 19921127

Alerting Abstract JP A

The inhibitor comprises silicic anhydride (A) having a particle dia. of below 0.1 microns, cationic surfactant (B); fluorine contg. surfactant (C) or silicone type surfactant (D); and water (E) and opt. contg. alkali metal or alkaline earth metal salt (F) and/or 1-3C monohydric aliphatic alcohol (G).

Pref. the inhibitor consists of e.g. 0.05-0.5 wt.% of (A), 0.001-0.02 wt.% of (B), 0.0001-0.01 wt.% of (C) or (D).

(B) is quat. ammonium salt or pyridinium salt cationic surfactant. (C) is nonionic or cationic surfactant. (D) is nonionic surfactant and has a HLB value of 13-20. (F) is at least one salt selected from phosphates, carbonates and borates.

USE/ADVANTAGE - Suitable for preventing windows of cars, buildings and mirrors from fogging or forming water drops due to rain. It not only shows good wettability even to wax coated glass surfaces but also hardly dissolves even in heavy rain and so coating is easy its inhibiting properties are durable. (B) is esp. alkyltrimethylammonium chloride. (C) or (D) reduce the surface tension to 10-20 dyne/cm and enhances adhesion to glass. (E) is pref. deionised water or distilled water.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-158033

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl.⁵

C 09 K 3/18

C 09 D 5/00

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

8318-4H

6904-4J

審査請求 未請求 請求項の数12(全 9 頁)

(21)出願番号

特願平4-339524

(22)出願日

平成4年(1992)11月27日

(71)出願人 000005991

三菱石油株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目2番4号

(72)発明者 川崎 まさ江

千葉県船橋市松ヶ丘二丁目43番6号

(72)発明者 早乙女 忠史

神奈川県川崎市高津区末長628アヴニール

溝の口229

(72)発明者 廣谷 修

東京都町田市玉川学園八丁目23番9号

(54)【発明の名称】 防滴剤

(57)【要約】

【目的】 家屋、自動車の窓ガラス、鏡などに発生する曇りや、雨による水滴付着を防止し、しかも使用条件の厳しい降雨時にあっても、雨滴によって容易に流出せず、防滴・防曇効果が長時間持続する優れた効果を示す防滴剤を提供する。

【構成】 0.1 μm以下の粒子径を有する無水珪酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、更に、必要に応じてアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び/又は炭素数1~3の一価脂肪族アルコールからなる防滴剤。組成の配合は、使用条件によって適宜変えることができるため、清浄なガラス表面はもとより、ワックス分や埃等で汚れたガラス表面にも使用でき、適用範囲は広い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.1μm以下の粒子径を有する無水珪酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、及び水を必須成分とすることを特徴とする防滴剤。

【請求項2】 防滴剤全量中に、(1)前記無水珪酸を0.05～0.5重量%、(2)陽イオン系界面活性剤を0.001～0.02重量%、及び(3)フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を0.0001～0.01重量%含有することを特徴とする請求項1記載の防滴剤。

【請求項3】 0.1μm以下の粒子径を有する無水珪酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、及び水を必須成分とすることを特徴とする防滴剤。

【請求項4】 防滴剤全量中に、(1)前記無水珪酸を0.05～0.5重量%、(2)陽イオン系界面活性剤を0.001～0.02重量%、(3)フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を0.0001～0.01重量%、及び(4)アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を0.01～0.2重量%含有することを特徴とする請求項3記載の防滴剤。

【請求項5】 0.1μm以下の粒子径を有する無水珪酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、炭素数1～3の一価脂肪族アルコール、及び水を必須成分とすることを特徴とする防滴剤。

【請求項6】 防滴剤全量中に、(1)前記無水珪酸を0.05～0.5重量%、(2)陽イオン系界面活性剤を0.001～0.02重量%、(3)フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を0.0001～0.01重量%、及び(4)前記一価脂肪族アルコールを1.0～10.0重量%含有することを特徴とする請求項5記載の防滴剤。

【請求項7】 0.1μm以下の粒子径を有する無水珪酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、炭素数1～3の一価脂肪族アルコール、及び水を必須成分とすることを特徴とする防滴剤。

【請求項8】 防滴剤全量中に、(1)前記無水珪酸を0.05～0.5重量%、(2)陽イオン系界面活性剤を0.001～0.02重量%、(3)フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を0.0001～0.01重量%、(4)アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を0.01～0.2重量%、及び(5)前記一価脂肪族アルコールを1.0～10.0重量%含有することを特徴とする請求項7記載の防滴剤。

【請求項9】 陽イオン系界面活性剤が、第4級アンモニウム塩系又はビリジニウム塩系である請求項1～8記

載の防滴剤。

【請求項10】 フッ素系界面活性剤が、非イオン系又は陽イオン系である請求項1～9記載の防滴剤。

【請求項11】 シリコン系界面活性剤が、非イオン系であり、H.L.Bが1.3～2.0の範囲内にある請求項1～10記載の防滴剤。

【請求項12】 アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が、リン酸、炭酸、ホウ酸の各金属塩の1種以上である請求項3、4、7～11記載の防滴剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は防滴剤に関する。更に詳しくは、窓ガラス、鏡、自動車のドアミラー等に水滴が生成する現象のうちでも特に使用条件の厳しい降雨時のガラス表面、あるいは合成樹脂板（もしくはシートやフィルム表面）での水滴生成を防止する防滴剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 窓ガラス、鏡などに生じる曇りは、微小水滴がその表面に付着し、光が乱反射することによって生じる。これは、ガラス表面が露点（露ができる始める温度）以下になると、空気中に含まれている水分が凝縮して極めて小さな水滴、すなわち露が生じるためであるとされている。従って、比較的の気温の低い場合には、家屋、自動車等の窓ガラスが露点以下になるため、ガラス表面に曇りが生じる。また、風呂場等の鏡においても同様の現象が起こる。

【0003】とりわけ、自動車においては、雨天走行時に、雨滴が窓ガラス、ドアミラー等に付着し、水の表面張力及び水とガラス間の界面張力の影響によってそれらの表面に残り、光の乱反射を起こす。このため、視界が非常に悪くなり、運転上危険を伴う。

【0004】ガラス表面に付着する露、水滴を防止する方法としては、現在のところ、次の3つの方法が提案されている。なお、本明細書では小さな水滴による曇りに対しては防曇剤を、大きな水滴に対しては防滴剤の用語を対応させて用いることを原則とした。但し、本発明の技術的範囲は防曇剤にも及ぶものである。

【0005】(1)ガラス表面を露点以上に保つ方法
ガラス表面を露点以上に保つために、ガラスに発熱体を装着したり、温風をガラス表面に吹き付ける方法がある。しかし、この方法は、高価な装置を取り付けなければならず、簡単に利用できるものではない。

【0006】(2)撥水する方法
ワックス等を主体とした撥水性コーティング剤は、良く用いられている。しかし、この方法は、雨が降る前に、あらかじめ清浄にしたガラス表面に塗布しなければならず、利用するには非常に手間がかかる。しかも、コーティング剤が剥がれてくると、ガラス表面にコーティング剤成分が油膜状に残るといった問題がある。

【0007】

(3) 水とガラス表面間の界面張力を低下させる方法
界面張力を低下させる物質を主成分とする防滴剤・防曇剤は、降雨時に、スプレー等でガラス表面に塗布するだけで足りるため、簡単に利用できる利点があり、自動車や家屋の窓ガラス、風呂場の鏡、眼鏡等に広く用いられている。しかしながら、効果持続性のある防滴剤・防曇剤は市場に出回っていない。例えば、特開昭62-4773号公報及び特開昭63-184086号公報には、各種界面活性剤、多価アルコール、脂肪族アルコール及び水等からなる防曇剤が開示されている。しかし、上記の防曇剤で使用している界面活性剤は、いずれもガラス表面での付着力が弱いため、降雨によって流出し易くなる。このため、降雨時の防滴効果持続性が十分ではない。

【0008】また、本出願人による特開平4-246493号公報には、カチオン系高分子電解質（陽イオン系高分子物質）、非イオン系フッ素系界面活性剤、一価脂肪族アルコール及び水からなる防滴剤・防曇剤が開示されている。しかし、これは、前記防曇剤の効果持続性をやや改良したものの、高粘度の高分子物質を多量に含む水溶液であるため、ガラス表面に塗布しにくく、また乾燥後ガラス表面に白色痕が残る欠点があつた。

【0009】このため、本出願人は、特願平3-231127号において、無水珪酸、陽イオン系界面活性剤及び水を主成分とする防滴剤・防曇剤を提案した。これは、防滴効果及び防曇効果持続性に優れ、しかもガラス表面に白色痕の残らないものである。しかしながら、これも効果持続性の点でなお十分に満足のいくものではない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記特願平3-231127号において提案された防滴剤・防曇剤は、防滴剤・防曇剤の表面張力が64dyn/cmと高く、水の表面張力の72dyn/cmとほとんど変わらないため、ガラス表面に塗布した場合、濡れ広がりが悪く、効果を発現させるためにはガラス表面に大量塗布して十分に濡れ面を作らなければならなかった。また、日常よく見られるようなワックス分や埃等の付着したガラス表面に対しては、付着力が弱く、効果の持続性が十分でないという欠点があつた。

【0011】本発明の目的は、日常よくみられるワックス分等の付着したガラス表面に対しても十分に濡れ広がり、雨滴等の水滴によって流出することのない、効果持続性が顕著な防滴剤・防曇剤を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を微量添加した水溶液は、表面張力が顕著に低下するため、湿潤力、浸透力及び密着性が飛躍的に向上することに着眼した。そし

て、濡れ広がりが良く、顕著な効果持続性がある防滴剤・防曇剤を開発すべく研究と実験を重ねた結果、塗布性に優れ、ワックス分等の付着した汚れたガラス表面にも十分に付着し、防滴・防曇効果持続性が優れた本発明を開発することに成功した。更に、各組成の最適混合割合を究明した結果、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、超微粒子の無水珪酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、及び水を必須成分とし、更に、必要に応じて、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び／又は炭素数1～3の一価脂肪族アルコールを配合することからなる防滴剤・防曇剤である。

【0014】本発明で用いる超微粒子の無水珪酸は、負に帶電した無定形シリカ粒子が水中に分散しているコロイド状物質であり、0.1μm以下の粒子径を有するほぼ球形のものである。無定形シリカ粒子の表面には-SiOH基及び-OH⁻イオンが存在し、固体表面、特にガラス表面に付着して、被膜を形成する。その結果、水滴を拡散し、ガラス表面の濡れ性を向上させる作用がある。無定形シリカの粒子径は、0.1μmを超えるとガラス表面に塗布した後、白い粒子が認められるようになるため、小さい方が好ましい。原料としては現在入手可能な0.007～0.02μm程度の粒子径のものが好ましい。

【0015】上記無水珪酸の配合割合は、本発明の防滴剤・防曇剤全量中、0.05～0.5重量%が好ましい。0.05重量%未満ではガラス表面への付着力及び被膜形成能が低下し、防滴効果・防曇効果持続性が悪くなる。また、0.5重量%を超えるとガラス表面に無水珪酸の白色痕を残すようになり問題がある。

【0016】本発明は、陽イオン系界面活性剤を配合する。陽イオン系界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩系、ビリジニウム塩系が好ましく、特に第4級アンモニウム塩系のうちアルキルトリメチルアンモニウムクロライドが好ましい。なお、第4級アンモニウム塩系、ビリジニウム塩系は、単体でも、混合使用しても差支えない。陽イオン系界面活性剤は、水に溶けると解離して、カチオンとなる。このイオンは溶液中に分散し、無水珪酸がガラス表面に付着しにくい性質を改善するとともに、ガラス表面での濡れ広がり性を向上させる作用がある。

【0017】陽イオン系界面活性剤の配合割合は、本発明の防滴剤・防曇剤全量中、0.001～0.02重量%が好ましい。0.001重量%未満では無水珪酸のガラス表面への付着力及び濡れ広がり性が低下する。また、0.02重量%を超えると無水珪酸と反応し、ゲル化凝集を起こす。

【0018】ところで、無水珪酸には、ガラス表面に塗布したときの付着力及び濡れ広がり性に大きな難点がある。すなわち、スプレー等を使用してもガラス表面に塗

布させにくく、塗布した後に多量の水で無定形シリカ粒子を拡散させてガラス表面に付着させる必要がある。陽イオン系界面活性剤と併用しても、その表面張力は64 dyn/cmであり、水の表面張力(72dyn/cm)とほとんど変わらないため、固体表面、特にワックス分等の付着したガラス表面に塗布させた場合、濡れ広がりが悪い欠点がある。塗布性を改良するためには、無水珪酸と反応を起こさず、表面張力を20~40dyn/cmまで下げることができ、しかもガラス表面への付着力を増強させるような物質を配合する必要がある。

【0019】本発明者らは、鋭意、研究と探索を重ねた結果、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を微量添加した水溶液は、表面張力が10~20dyn/cmまで低下するため、潤滑力、浸透力及び密着性が飛躍的に向上し、低エネルギーの基盤上で容易に濡れ広がることに着目した。そして、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を、無水珪酸、陽イオン系界面活性剤及び水を主成分とする防滴剤・防曇剤に微量添加すると、無水珪酸及び陽イオン系界面活性剤と反応を起こさずに、表面張力を20~40dyn/cmまで低下できることを見出した。しかも、この防滴剤・防曇剤は、ワックス分や埃等の付着したガラス表面にも容易に付着して濡れ広がり、顕著な防滴性、防曇性を示すこと発見した。

【0020】本発明で用いるフッ素系界面活性剤は、疎水基に炭素数6~10程度の直鎖状又は分岐状のパーカルオロカーボン基をもつ界面活性剤である。フッ素系界面活性剤は、陽イオン系界面活性剤との化学反応を防ぐために、非イオン系又は陽イオン系を用いる必要があるが、取扱い易さの面から非イオン系のものが好ましい。

【0021】本発明で用いるシリコン系界面活性剤は、疎水基がメチルポリシロキサン、親水基がポリアルキレンオキサイドから構成される非イオン系界面活性剤である。上記シリコン系界面活性剤は、疎水基と親水基のバランスを自由に変えることにより様々な構造が存在するが、水溶性などの面からHLB(親水性親油性バランスを数量的に表したもの)が13~20の範囲内にあるものが好ましく、Si-C結合を有する側鎖変性型コポリマーがより好ましい。

【0022】フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤の配合割合は、本発明の防滴剤・防曇剤全量中、0.0001~0.01重量%が好ましい。0.0001重量%未満では表面張力が上昇し、潤滑力、浸透力が低下するため、ガラス表面での濡れ広がりが悪くなる。また0.01重量%を超えると溶液の白濁が進み、塗布乾燥後ガラス表面に白色痕を残す。なお、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤は、単体でも、混合使用しても差支えない。

【0023】本発明で用いる水は、水道水でも構わないが、できれば水垢等を含まないイオン交換水ないしは蒸

留水のほうが好ましい。

【0024】本発明の防滴剤・防曇剤は、超微粒子の無水珪酸、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、及び水を必須成分とするが、更に、必要に応じて、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び/又は炭素数1~3の一価脂肪族アルコールを配合することにより、塗布性を更に向上させることができる。

【0025】アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩は、界面活性剤水溶液に添加すると、その表面張力を低下させ、吸着や浸透力を増大させる傾向がある。アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩のうち金属としてあげられるものはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等がある。経済性、実用性の面などを考慮すると、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムが好ましい。塩としてはリン酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、塩化物等が使用可能である。金属、ゴム、プラスチックに対する影響を考慮すると、リン酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩が好ましい。これらは、単独でも、2種以上混合使用しても差支えない。

【0026】リン酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩はそれぞれ緩衝作用をもつ水溶液を作ることが可能であるため、常にpHが中性付近で安定な防滴剤、防曇剤を作ることができる。なお、無水珪酸の表面には-SiOH基及び-OH⁻イオンが存在し、アルカリイオンにより電気二重層が形成され、粒子間の反発により安定化されている。しかし、この電荷バランスが崩れて粒子同志が結合すると増粘、ゲル化、凝集が起こる。この現象はpHの変化によって特に影響を受けるため、pHは6.5~9.0程度に保つ必要がある。

【0027】アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩の配合割合は、本発明の防滴剤・防曇剤全量中、0.01~0.2重量%が好ましい。0.01重量%未満ではガラス表面への濡れ広がり性が低下する。また、0.2重量%を超えると溶液の白濁が進み、塗布乾燥後ガラス表面に白色痕を残す。

【0028】炭素数1~3の一価脂肪族アルコールは、スプレー噴霧時の拡散性、広がり性を促進させる効果がある。上記一価脂肪族アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコールのうち1種もしくは2種以上の混合物が挙げられる。

【0029】上記一価脂肪族アルコールの配合割合は、本発明の防滴剤・防曇剤全量中、1.0~10.0重量%が好ましい。1.0重量%未満ではスプレー噴霧時の拡散性が低下する。また、10.0重量%を超えると、ガラス表面への付着力が低下し、効果持続性が悪くなる他、ガラス表面に雨などの水滴が付着すると、水滴が付着した部分と付着していない部分にアルコール濃度の差

が生じ、その結果、ガラス表面が歪み、視界の不良を起こすことがある。

【0030】なお、本発明は、その目的の達成に支障がない限り、防錆剤、防腐剤、香料その他の通常使用される成分を適宜配合しても差支えない。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例について説明する。実施例および比較例の構成、試験法、試験結果は、下記のとおりである。

【0032】1. 構成

(1) 無水珪酸は、粒子径が0.01~0.02 μmのコロイダルシリカを使用した。

(2) 陽イオン系界面活性剤aは、第4級アンモニウム塩系のアルキルトリメチルアンモニウムクロライドを使用した。

(3) 陽イオン系界面活性剤bは、ビリジニウム塩系のアルキルビコリニウムクロライドを使用した。

(4) フッ素系界面活性剤aは、ネオス社製のフタージェント251(非イオン系)を使用した。

(5) フッ素系界面活性剤bは、ネオス社製のフタージェント300(陽イオン系)を使用した。

(6) シリコン系界面活性剤は、日本ユニカー社製のシリエットL-7607N(非イオン系でHLBは17)を使用した。

【0033】2. 試験法

効果判定試験は、次の(1)~(3)の各方法により、1サンプルにつき最低3回実施した。3回の平均からガラス表面上の濡れ広がり性(防滴・防曇効果)、試験終了後の濡れ広がり割合(防滴・防曇効果の持続性)、及び塗布乾燥後の白色痕の有無を評価した。

【0034】(1) ガラス板(20×10 cm)の表面をクリーナー及び油膜取りを用いて清浄にした後、本発明の構成からなる防滴剤・防曇剤を1 g噴霧した。次いで、噴霧された部位に、霧吹きで10回(11~12 g)連続して水を噴霧した。この10回連続の水噴霧を1サイクルとして計20サイクル実施した。

【0035】(2) ガラス板(20×10 cm)の表面をクリーナー及び油膜取りを用いて清浄にした後、ワックス分を2重量%含む水溶液をガラス表面に塗布した。次いで、塗布した部位に、本発明の構成からなる防滴剤・防曇剤を1 g噴霧した後、噴霧された部位に、霧吹きで10回(11~12 g)連続して水を噴霧した。この10回連続の水噴霧を1サイクルとして計20サイクル実施した。

【0036】(3) ガラス板(20×10 cm)の表面をクリーナー及び油膜取りを用いて清浄にした後、市販の液体油性ワックスをガラス表面に塗布した。次いで、塗布した部位に、本発明の構成からなる防滴剤・防曇剤を1 g噴霧した後、噴霧された部位に、霧吹きで10回(11~12 g)連続して水を噴霧した。この10回連続の水噴霧を1サイクルとして計20サイクル実施した。なお、防滴剤塗布時の濡れ広がり性(A)、及び試験終了後の濡れ広がりの割合(B)の効果判定は目視で行い、下記の通りそれぞれ4段階にランクづけをした。

【0037】<効果判定>

A: 塗布時の濡れ広がり性

◎ 極良(ぴったりと濡れ広がる)

○ 良い(ほぼぴったりと濡れ広がる)

△ 普通(ややはじかれる、やや広がりが悪い)

× 悪い(ほぼ完全にはじかれる、広がりが悪い)

B: 試験終了後の濡れ広がりの割合

◎ 90%を超える

○ 70~90%

△ 50~70%

× 50%未満

【0038】3. 試験結果

実施例の試験結果を表1~3に、比較例の試験結果を表4、5に示す。但し、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0039】

【表1】

単位：重量%

配合、判定試験	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
無水珪酸	0.05	0.25	0.25	0.25	0.25	0.5	0.25
陽イオン系界面活性剤a	0.001	0.01		0.01	0.01	0.02	0.01
陽イオン系界面活性剤b			0.01				
フッ素系界面活性剤a	0.0001	0.0005	0.0005			0.01	0.0005
フッ素系界面活性剤b				0.0005			
シリコン系界面活性剤					0.0005		
リン酸ナトリウム							0.01
炭酸ナトリウム							
ほう酸ナトリウム							
塩化ナトリウム							
エチルアルコール							
イソプロピルアルコール							
蒸留水	99.9489	99.7395	99.7395	99.7395	99.7395	99.47	99.7295
効果判定	(1) 試験	A	◎	◎	◎	◎	◎
		B	◎	◎	◎	◎	◎
	(2) 試験	A	○	○	○	○	○
		B	○	○	○	○	○
(3) 試験	A	○	○	○	○	○	○
		B	○	○	○	○	○
塗布乾燥後の白色痕の有無	無	無	無	無	無	無	無

【0040】

* * 【表2】

単位：重量%

配合、判定試験	実施例					
	8	9	10	11	12	13
無水珪酸	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
陽イオン系界面活性剤a	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
陽イオン系界面活性剤b						
フッ素系界面活性剤a	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
フッ素系界面活性剤b						
シリコン系界面活性剤						
リン酸ナトリウム	0.1	0.2				
炭酸ナトリウム			0.1			
ほう酸ナトリウム				0.1		
塩化ナトリウム					0.1	
エチルアルコール						1.0
イソプロピルアルコール						
蒸留水	99.6395	99.5395	99.6395	99.6395	99.6395	98.7395
効果判定	(1) 試験	A	◎	◎	◎	◎
		B	◎	◎	◎	◎
	(2) 試験	A	○	○	○	○
		B	○	○	○	○
(3) 試験	A	○	○	○	○	○
		B	○	○	○	○
塗布乾燥後の白色痕の有無	無	無	無	無	無	無

【0041】

【表3】

単位：重量%

実施例		14	15	16	17	18	19
配合、判定試験							
無水珪酸		0.25	0.25	0.25	0.25	0.05	0.5
陽イオン系界面活性剤a		0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.02
陽イオン系界面活性剤b							
フッ素系界面活性剤a		0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0001	0.01
フッ素系界面活性剤b							
シリコン系界面活性剤							
リン酸ナトリウム					0.1	0.1	0.1
炭酸ナトリウム							
ほう酸ナトリウム							
塩化ナトリウム							
エチルアルコール		5.0	10.0		5.0	5.0	5.0
イソプロピルアルコール				5.0			
蒸留水		94.7395	89.7395	94.7395	94.6395	94.8489	94.37
効果判定	(1) 試験	A ◎ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○
	(2) 試験	A ◎ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○
	(3) 試験	A ◎ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○
	塗布乾燥後の白色痕の有無	無	無	無	無	無	無

[0042]

20 [表4]

単位：重量%

比較例		1	2	3	4	5
配合、判定試験						
無水珪酸		0.03	0.8	0.25	0.25	0.25
陽イオン系界面活性剤a		0.01	0.01	0.0008	0.03	0.01
フッ素系界面活性剤a		0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.00005
リン酸ナトリウム						
エチルアルコール						
蒸留水		99.9595	99.1895	99.7487	99.7195	99.73995
効果判定	(1) 試験	A ◎ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○	白色 ゲル 状沈 殿	◎ ○ ○
	(2) 試験	A ○ ○	○ ○ ○	△ ○ ○		△ ○ ○
	(3) 試験	A △ ×	○ ○ ○	△ × ×		△ × ×
	塗布乾燥後の白色痕の有無	無	有	無		有
						無

[0043]

* * * [表5]

単位：重量%

比較例		6	7	8	9	10
配合、判定試験						
無水珪酸		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
陽イオン系界面活性剤a		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
フッ素系界面活性剤a		0.02	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
リン酸ナトリウム			0.005	0.3	0.1	0.1
エチルアルコール					0.5	15.0
蒸留水		99.72	99.7345	99.4395	99.1395	84.6395
効果判定	(1) 試験	A ◎ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○	◎ ○ ○
	(2) 試験	A △ △	○ ○ ○	△ △ ○	○ ○ ○	○ ○ ×
	(3) 試験	A △ ×	○ ○ ○	△ × ×	○ ○ ○	× ○ ×
	塗布乾燥後の白色痕の有無	有	無	有	無	無

[0044] 表1～3から明らかなように、実施例1 50 (無水珪酸0.05重量%、陽イオン系界面活性剤a

0.001重量%、フッ素系界面活性剤a 0.0001重量%、蒸留水)は、防滴・防曇効果及びその持続性がほぼ良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。

【0045】実施例2、3(無水珪酸0.25重量%、陽イオン系界面活性剤a又は陽イオン系界面活性剤b 0.01重量%、フッ素系界面活性剤a 0.0005重量%、蒸留水)は、防滴・防曇効果及びその持続性が良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。なお、実施例2の陽イオン系界面活性剤aに代えて、陽イオン系界面活性剤aと陽イオン系界面活性剤bを混合したものは、実施例2と同等の効果を示した。

【0046】実施例4、5(無水珪酸、陽イオン系界面活性剤a、フッ素系界面活性剤b又はシリコン系界面活性剤、蒸留水)は、防滴・防曇効果及びその持続性が良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。なお、実施例4のフッ素系界面活性剤bに代えて、フッ素系界面活性剤aとフッ素系界面活性剤bを混合したもの、及び、フッ素系界面活性剤aとシリコン系界面活性剤を混合したものは、いずれも実施例4と同等の効果を示した。

【0047】実施例6(無水珪酸0.5重量%、陽イオン系界面活性剤a 0.02重量%、フッ素系界面活性剤a 0.01重量%、蒸留水)は、防滴・防曇効果及びその持続性がほぼ良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。

【0048】実施例7は、実施例2にリン酸ナトリウムを0.01重量%配合した場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性は極めて良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、市販の液体油性ワックスをガラス表面に塗布した上記(3)の試験法において、実施例2よりも効果の持続性が顕著である。

【0049】実施例8は、実施例7のリン酸ナトリウムの配合割合を0.1重量%とした場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性が極めて良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上記(3)の試験法において、実施例2よりも塗布時の濡れ広がり性及び防滴・防曇効果持続性が顕著である。

【0050】実施例9は、実施例7のリン酸ナトリウムの配合割合を0.2重量%とした場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性が極めて良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上記(3)の試験法において、実施例2よりも効果の持続性が顕著である。

【0051】実施例10～12は、実施例8のリン酸ナトリウムに代えて、炭酸ナトリウム、ほう酸ナトリウム又は塩化ナトリウムを0.1重量%配合した場合であるが、実施例8と同様に、防滴・防曇効果及びその持続性が極めて良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。なお、リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ほう酸ナトリウムの2種以上を混合したものは、実施例8と同等の効果を示した。

【0052】実施例13は、実施例2にエチルアルコ

ルを1.0重量%配合した場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性が極めて良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上記(3)の試験法において、実施例2よりも塗布時の濡れ広がり性が顕著である。

【0053】実施例14は、実施例13のエチルアルコールの配合割合を5.0重量%とした場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性が極めて良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上記(3)の試験法において、実施例2よりも塗布時の濡れ広がり性、防滴・防曇効果持続性が顕著である。

【0054】実施例15は、実施例13のエチルアルコールの配合割合を10.0重量%とした場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性が極めて良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上記(3)の試験法において、実施例2よりも塗布時の濡れ広がり性が顕著である。

【0055】実施例16は、実施例14のエチルアルコールに代えて、イソプロピルアルコールを5.0重量%配合した場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性が極めて良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上記(3)の試験法において、実施例2よりも塗布時の濡れ広がり性、防滴・防曇効果持続性が顕著である。なお、エチルアルコールとイソプロピルアルコールを混合したものは、実施例14と同等の効果を示した。

【0056】実施例17は、実施例2にリン酸ナトリウムを0.1重量%、エチルアルコールを5.0重量%配合した場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性が極めて良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上記(3)の試験法において、実施例2よりも塗布時の濡れ広がり性、防滴・防曇効果持続性が顕著である。

【0057】実施例18は、実施例1にリン酸ナトリウムを0.1重量%、エチルアルコールを5.0重量%配合した場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性が良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上記(2)、(3)の試験法において、実施例1よりも塗布時の濡れ広がり性、防滴・防曇効果持続性が顕著である。

【0058】実施例19は、実施例6にリン酸ナトリウムを0.1重量%、エチルアルコールを5.0重量%配合した場合であるが、防滴・防曇効果及びその持続性が良好であり、塗布乾燥後の白色痕はない。とりわけ、上記(2)、(3)の試験法において、実施例6よりも塗布時の濡れ広がり性、防滴・防曇効果持続性が顕著である。

【0059】比較例1、2は、実施例2の配合割合のうち、無水珪酸を0.03重量%あるいは0.8重量%とした場合である。実施例2に比較して、防滴・防曇効果及びその持続性の低下、ないしは塗布乾燥後白色痕を生じる。

【0060】比較例3、4は、実施例2の配合割合のうち、陽イオン系界面活性剤aを0.0008重量%あるいは0.03重量%とした場合である。実施例2に比較して、防滴・防曇効果及び効果持続性の顕著な低下、ないしは白色ゲル状沈殿を生じる。

【0061】比較例5、6は、実施例2の配合割合のうち、フッ素系界面活性剤aを0.00005重量%あるいは0.02重量%とした場合である。実施例2に比較して、防滴・防曇効果及び効果持続性の顕著な低下、ないしは塗布乾燥後白色痕を生じる。

【0062】比較例7、8は、実施例8の配合割合のうち、リン酸ナトリウムを0.005重量%あるいは0.3重量%とした場合である。実施例2、8に比較すると、上記(2)、(3)のワックス塗布試験において、リン酸ナトリウム0.005重量%の場合は配合効果がみられず、また、リン酸ナトリウム0.3重量%の場合は防滴・防曇効果及び効果持続性が顕著に低下する。

【0063】比較例9、10は、実施例17の配合割合のうち、エチルアルコールを0.5重量%あるいは1.5.0重量%とした場合である。実施例8、17と比較すると、上記(2)、(3)のワックス塗布試験において、エチルアルコール0.5重量%の場合は配合効果がみられず、また、エチルアルコール1.5.0重量%の場合は防滴・防曇効果及び効果持続性が顕著に低下する。

【0064】

【発明の効果】本発明の防滴剤・防曇剤は、良好な防滴・防曇効能をもつ超微粒子の無水珪酸を構成の中心とし、無水珪酸の欠点であるガラス表面への付着力、濡れ広がり性を解決するために、陽イオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、更に、必要に応じて、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩及び／又は炭素数1～3の一価脂肪族アルコールを適量配合し、その相互作用によって、無水珪酸の防滴・防曇効能を最大限に発揮させると共に特徴がある。

【0065】特に、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を配合することによって、防滴剤・防曇剤の表面張力を顕著に低下させ、防滴剤・防曇剤がワックス分や埃等の付着したガラス表面にも容易に付着して濡れ広がることを可能とした。この結果、本発明の防滴剤・防曇剤は、ワックス分や埃等の付着したガラス表面であっても容易に濡れ広がり、しかも使用条件の厳しい降雨時でも、雨滴によって容易に流出せず、防滴・防曇効果が長時間持続する優れた効果がある。

【0066】また、本発明は、スプレー等の手段で塗布することができるため、取扱いが簡単である。しかも、使用条件によって、組成の配合を変えることができるため、清浄なガラス表面はもとより、ワックス分等で汚れたガラス表面にも使用でき、適応範囲は極めて広い。